

研究区分	教員特別研究推進 独創・先進的研究
------	-------------------

研究テーマ	ケトン触媒の新展開：高活性ラジカル種の効率的調製と位置選択的 C-H 官能基化反応への応用				
研究組織	代 表 者	所属・職名	薬学部・助教	氏名	山下 賢二
	研究分担者	所属・職名	薬学部・教授	氏名	濱島 義隆
		所属・職名	薬学部・准教授	氏名	江上 寛通
		所属・職名	北海道大学 化学反応創成研究拠点・教授	氏名	美多 剛
		所属・職名	北海道大学 化学反応創成研究拠点・特任准教授	氏名	林 裕樹
	発 表 者	所属・職名	薬学部・助教	氏名	山下 賢二

講演題目
ケトンの新規光触媒作用を用いたカルボン酸の変換反応の開発
研究の目的、成果及び今後の展望 【研究の目的】カルボキシラジカルは、その特異な反応性から様々な化学変換反応に利用されている。例えば、カルボキシラジカルは容易に脱炭酸反応を起こして、対応するアルキルラジカルを与えるため、炭素-炭素結合や炭素-ヘテロ原子結合形成に広く利用することができる。そのため、カルボキシラジカルの実用的で効率的な調製法が求められている。最近では、光触媒的な調製法が大きな発展を遂げ、カルボキシラートの一電子酸化、LMCT や PCET 機構を経る手法が報告されている。これらは、温和な条件下でカルボキシラジカルを調製できる有力な手法であるが、塩基が必要となる点や、光触媒及びカルボン酸の電位に依存する点等が問題となることがある。一方、C(O)O-H 結合の水素原子引き抜き(HAT)によってカルボキシラジカルが調製できれば、上述した課題を解決する新たな手法になり得る。しかし、O-H 結合の結合解離エンタルピー(112 kcal/mol)は大きく、触媒的な調製は困難とされてきた。一方昨年度までの研究で、光励起されたケトンが、カルボン酸との水素結合形成を鍵として効率的かつ化学選択的に O-H 結合を切断し、カルボキシラジカルを与えることを見出している(図 1)。そこで本研究では、このケトンの新規光触媒作用を用いてカルボン酸の変換反応の開発を目指した。 【研究成果と展望】キサントンを触媒として、脂肪族カルボン酸の脱炭酸的官能基化を検討したところ、所望の反応が円滑に進行し、対応する生成物が良好な収率で得られた(図 2)。また、安息香酸類を基質とすると、ベンゾイルオキシラジカルが生成し、引き続き 1,5-HAT によりオルト位のベンジル位 C-H 結合が選択的に切断され、アルキル化された生成物が得られた。以上のように、ケトン触媒を用いた HAT によるカルボキシラジカル調製法は、多様なカルボン酸基質に適用可能であり、合成化学的に有用な変換反応を開発することができた。

